報 文

10, 11-ジアリールウンデカン酸メチルおよび 11-アリール-9-ウンデセン酸メチルの合成と それらの抗酸化性およびサビ止め効果

高 岡 京*・高 橋 幹 雄*・外 山 修 之**

*武蔵工業大学化学教室 (東京都世田谷区)

**東洋大学工学部応用化学科 (埼玉県川越市)

Synthesis of Some Methyl-10, 11-diaryl-undecanoates and 11-Aryl-9-undecenoates and Their Activity as Antioxidants and Corrosion Inhibitors

Kyō TAKAOKA* Mikio TAKAHASHI* and Yoshiyuki TOYAMA**

*Chemical Laboratory, Musashi Institute of Technology (Setagaya-ku, Tokyo)

**Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Toyo University (Kawagoe-shi, Saitama-ken)

Methyl 10-undecenoate and mercuric acetate were reacted in methanol to give methyl methoxyacetoxy mercury-undecanoate. The mercurial adduct was then reacted with phenol, *o*-cresol, *m*-cresol, *p*-cresol and *o*-*tert*-butylphenol in 1:5 mole ratio each at 60°C for one hour in the presence of perchloric acid as a catalyst, giving methyl 10, 11-diaryl undecanoates corresponding to the respective phenols. The reaction of the mercurial adduct and 2, 6-di-*tert*-butylphenol gave methyl 11-(hydroxy, di-*tert*-butylphenyl)-9-undecenoate instead of methyl 10, 11-diaryl undecanoate. The mercurial adduct was then reacted with methyl benzoate, dimethyl phthalate, and methyl acetylsalicylate at the same reaction condition for 2 hours, giving methyl 11-methoxycarbonylphenyl-9-undecenoate, methyl 11-dimethoxycarbonylphenyl-9-undecenoate, and methyl 11-acetoxymethoxycarbonylphenyl-9-undecenoate.

All diaryl undecanoates listed above showed antioxidant activity for methyl oleate at 40°C and 100°C. However, their activities are somewhat less than the activity of BHA. They were found effective as corrosion inhibitors by the water-dip method with a sample of turbine oil and test pieces of mild steel, aluminium, zinc and brass at the concentrations of 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8%. Especially, the derivatives from *p*-cresol and *o*-cresol were excellent as corrosion inhibitors. Methyl 11-methoxycarbonylphenyl-9-undecenoate, methyl 11-dimethoxycarbonylphenyl-9-undecenoate and methyl 11-(acetoxymethoxycarbonylphenyl)-9-undecenoate were converted to its sodium, calcium, strontium and barium soaps, and their activity as corrosion inhibitors was tested with a sample of turbine oil and test pieces of mild steel at the concentrations of 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8% by the water-dip method. Regarding the acid components, the activity was ranked in the order of 11-(hydroxy, carboxyphenyl)-9-undecenoic acid > 11-dicarboxyphenyl-9-undecenoic acid > 11-carboxyphenyl-9-undecenoic acid. As for the base components, strontium and barium soaps were very effective followed by calcium soaps, sodium soaps being slightly less effective.

1 緒 言

アリール脂肪酸を得る方法としては、濃硫酸溶媒¹⁾、メタンスルホン酸溶媒²⁾、または塩化アルミニウム³⁾、活性白土⁴⁾を触媒として直接二重結合に1分子の芳香族化合物を導入する方法がある。

著者らは不飽和炭化水素-酢酸第二水銀付加物が酸化

媒下芳香族化合物と置換反応を起こすこと⁵⁾を利用してメタノール溶媒中で10-ウンデセン酸メチルと酢酸第二水銀を反応させて得られるメトキシアセトキシ水銀ウンデカン酸メチルを過塩素酸触媒下フェノール系化合物(フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-第三ブチルフェノール)と反応させて10, 11-ジアリールウンデカン酸メチルを得た。2,6-ジ第三ブチ

ルフェノールとの反応では 11-アリール-9-ウンデセン酸メチルを得た。また芳香族カルボン酸メチルエステル（安息香酸メチル、フタル酸ジメチル、アセチルサリチル酸メチル）も上記と同じ条件で反応させて 11-アリール-9-ウンデセン酸メチルを得た。さらにジアリールウンデカン酸メチルの抗酸化性およびサビ止め効果を検討し、またアリール基が芳香族カルボン酸メチル基の 11-アリール-9-ウンデセン酸メチルはナトリウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、またはバリウム塩としてサビ止め効果を検討した。

2 実 験

2.1 メトキシアセトキシ水銀ウンデカン酸メチルと芳香族化合物との反応

2.1.1 試薬 市販 10-ウンデセン酸をメチルエステルとし、減圧分留し、124~5°C/8 mmHg, ケン化価 282.2 (計算値 282.9), ヨウ素価 127.0 (計算値 128.0) の留分を使用した。酢酸第二水銀は市販特級品を 70% エタノールで再結晶して使用した。

芳香族化合物は市販特級品を精密分留（東京科学精機製回転バンド式精密分留装置 HSB-506 D を使用）してその主留分を使用した。

2.1.2 ジアリールウンデカン酸メチル または アリールウンデセン酸メチルの合成

還流冷却管, 温度計, カキマゼ機を付けた 300 ml 容三口丸底フラスコ中に 10-ウンデセン酸メチル 40.7 g (0.21 mol) を 100 ml のメタノールに溶解して入れ, 酢酸第二水銀 63.7 g (0.20 mol) を 100 ml のメタノールに溶解したものを加えて 65°C で 60 min 加熱かくはんして反応させた。メタノールを留去して白色粉体を得, 100 ml のメタノール

で洗ったのち減圧乾燥してメトキシアセトキシ水銀ウンデカン酸メチルを得た。このもの 51.7 g (0.1 mol) を乳鉢で充分粉碎し, 47.1 g (0.5 mol) のフェノールとともに還流冷却管, 温度計, 窒素ガス導入管, カキマゼ機を付した 200 ml 容の四ツ口丸底フラスコに入れ, 60°C に加温して溶解し, かきまぜながら 60% 過塩素酸 1.7 g を滴下して反応させた。反応開始後

10 min で淡カッ色に着色し始め, 20 min には金属水銀が析出し始めた。60 min 反応させたのち, 析出した水銀をロ別し, 減圧分留により未反応フェノール, ウンデセン酸メチルを留去したのち, 少量副生していると考えられるエーテル化物を除去するためシリカゲル (Mallinkrodt 社製 100 mesh 分析用) のクロマト柱 (15×500 mm) に粗生物を 50 ml の *n*-ヘキサンに溶解して加え, *n*-ヘキサン, ベンゼンそれぞれ 50 ml で展開し, クロマト柱の上半分に吸着しているものをエーテルおよびメタノールそれぞれ 150 ml で抽出したのち, 抽出溶媒を留去後減圧分留して bp 252~254°C/0.8 mmHg の無色透明の高粘性物を得て生成物とした。

o-クレゾール, *m*-クレゾール, *p*-クレゾール, *o*-第三ブチルフェノール, 2,6-ジ第三ブチルフェノール, 安息香酸メチル, フタル酸ジメチル, アセチルサリチル酸メチルのおおのについても, 同様にメトキシアセトキシ水銀ウンデカン酸メチルと反応させて生成物を得た。安息香酸メチル, フタル酸ジメチル, アセチルサリチル酸メチルの場合は 2 hr 反応させた。またこれらの反応生成物ではエーテル型化合物の副生成は考えられないのでカラムクロマトグラフィーによる精製は行わず減圧分留のみで精製した。

これら生成物の諸性状を Table-1 に示した。Table-1 において R-6~R-9 の化合物は直鎖中に二重結合を有していると考えられるので, オゾン酸化分解を行ない二重結合の位置を確認した。すなわち R-630 mg を 5 ml の酢酸メチルに溶解し, -70°C で充分オゾンを通し (青紫色を示した), 室温にもどしたのち 30% 過酸化水素水 0.5 ml を加えて 10 hr 放置した。水 50 ml を加えて 50 ml のエーテルで抽出し, 無水硫酸ナトリウム

Table-1 Properties of reaction products.

Reaction product No.	Arylic compound	Yield (%)	bp (°C/mmHg)	S.V.	I.V.	OH V.	Elementary analysis (%)	
							C	H
R-1	Phenol	41.4	252~4/0.8	144.0 (145.9)* ¹	—	289.0 (291.8)* ¹	74.81 (74.97)* ¹	8.19 (8.39)* ¹
R-2	<i>o</i> -Cresol	38.2	208~14/0.5	135.1 (136.0)* ¹	—	270.1 (271.9)* ¹	75.44 (75.69)* ¹	8.95 (8.79)* ¹
R-3	<i>m</i> -Cresol	38.5	205~15/0.3	136.6 (136.0)* ¹	—	271.4 (271.9)* ¹	75.75 (75.69)* ¹	8.92 (8.79)* ¹
R-4	<i>p</i> -Cresol	36.4	204~10/0.3	136.4 (136.0)* ¹	—	274.8 (271.9)* ¹	75.21 (75.69)* ¹	8.48 (8.79)* ¹
R-5	<i>o</i> - <i>tert</i> -Butyl phenol	34.2	214~22/0.4	115.5 (112.9)* ¹	—	225.3 (225.8)* ¹	77.22 (77.38)* ¹	9.39 (9.74)* ¹
R-6	<i>o,o'</i> -di- <i>tert</i> -Butylphenol	30.1	148~50/0.5	135.8 (139.3)* ²	60.7 (63.0)	131.9 (139.3)* ²	—	—
R-7	Methyl benzoate	55.2	168~70/0.8	332.1 (337.5)* ²	76.6 (76.3)* ²	—	72.45 (72.25)* ²	8.66 (8.49)* ²
R-8	Dimethyl phthalate	51.4	177~80/0.5	433.4 (431.0)* ²	65.6 (65.0)* ²	—	67.34 (67.67)* ²	8.03 (7.74)* ²
R-9	Methyl acetyl salicylate	53.4	183~ 5/0.5	438.6 (431.0)* ²	66.7 (65.0)* ²	—	67.04 (67.67)* ²	7.33 (7.74)* ²

*¹ Calculated value for methyl diallyl undecanoate

*² Calculated value for methyl allyl undecenoate

で乾燥後エーテルを留去し、ジアゾメタンエーテル溶液を加えてメチルエステルとしガスクロマトグラフィーで分析した。その結果二塩基酸ジメチルの主ピークはアゼライン酸ジメチルのみであったので、二重結合は C-9 と C-10 間にあることを認めた。R-7, R-8, R-9 についても上記と同一方法で検討して C-9 と C-10 間に二重結合があることを確認した。

2.2 ジアリールウンデカン酸メチルの抗酸化性の検討

2.2.1 40°C での抗酸化性

オレイン酸メチル (Rubin らの方法⁵⁾で得、ガスクロマトグラフィーによる純度は 96.0% で過酸化価 P.O.V. は 0.08 であった) 20 g に R-1 10 mg を溶解し、径 64 mm, 深さ 14 mm のペトリ皿に入れ、40°C の恒温ソウ中で 20, 70, 100, 150, 200, 250 hr 放置し P.O.V. を測定した。R-2, R-3, R-4, R-5 も同様の方法で検討した。また標準物として BHA を 0.05 wt% 添加したオレイン酸メチルについても同時に行ない、その P.O.V. の変化を比較検討した。結果を Fig.-1 に示した。

Fig.-1 Antioxydant effect of methyl-10, 11-diaryl-undecanoate.

2.2.2 100°C での抗酸化性

内径 19 mm, 長さ 120 mm のスリ合せ吹込み管⁷⁾にジアリールウンデカン酸メチルを 0.05 wt% 含有するオレイン酸メチル 10 g を入れ、並列に 3 個連結して 100±2°C のグリセリン浴中で 50 ml/min の流速で乾燥空気を吹き込み、30 min ごとに試料を得て P.O.V. を測定した。結果を Fig.-2 に示した。

2.3 ジアリールウンデカン酸メチルまたはカルボキシフェニル-9-ウンデ

Fig.-2 Antioxydant-effect of methyl-10, 11-diaryl-undecanoate.

ン酸金属塩のサビ止め効果の検討

2.3.1 カルボキシフェニル-9-ウンデセン酸金属塩の調製

11-メトキシカルボニルフェニル-9-ウンデセン酸メチル 6.64 g (0.02 mol) に 40.64 ml の 1 N-水酸化ナトリウム-エタノール溶液 ($f=0.984$, NaOH 0.04 mol) を加えて 1 hr 加温還流し、減圧にてエタノールを留去し、充分乾燥してナトリウム塩を得た。11-(ジメトキシカルボニル)フェニル-9-ウンデセン酸メチル 3.90 g (0.01 mol) には上記 1 N-水酸化ナトリウム-エタノール溶液 30.48 ml, またアセトキシ-メトキシカルボニルフェニル-9-ウンデセン酸メチル 3.90 g (0.01 mol) には 30.48 ml を加えて 1 hr 加温還流し、溶媒を留去後充分に加熱減圧乾燥してそれぞれのナトリウム塩を得た。

上記ナトリウム塩の 20% 水溶液を加温かくはんしながら 2% 塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム水溶液を過剰となるように加えて沈殿させた。沈殿をろ別し、水洗したのち充分に加熱減圧乾燥してそれぞれの生成物のカルシウム、ストロンチウム、バリウムセッケンを得た。各試料 500 mg~1 g に濃塩酸を添加して加熱し、蒸発乾固後水に溶解させて分析試料とし、カルシウムセッケンはシュウ酸カルシウム-重量分析法、ストロンチウム、バリウムセッケンは硫酸塩-重量分析法で各セッケンの分析を行なった。結果を Table-2 に示した。

Table-2 Equivalent numbers of alkaline salts of reaction products (R-7, 8, 9) by the analysis.

Salts of reaction product	Calcium salt	Stronchium salt	Balium salt
11-carboxyphenyl-9-undecenoic acid salt	1.95	1.86	1.97
11-dicarboxyphenyl-9-undecenoic acid salt	2.83	2.79	2.92
11-(hydroxy, carboxyphenyl)-9-undecenoic acid salt	1.91	1.84	1.96

2.3.2 サビ止め効果の検討

佐藤の方法⁹⁾を用いてサビ止め効果を検討した。すなわち市販のタービン油 # 90 に、試料を添加して 0.2, 0.4, 0.6, 0.8% の溶液を作って測定試料とした。また金属片は Table-3 の組成の軟鋼, アルミニウム, 亜鉛, 真チウを 40×25 mm の長方形に切り 250 番バフ研磨し, 02~06 エメリー紙で順に研磨したのちメタノール-エーテル混液 (3:1) で洗って乾燥したものを使用した。

あらかじめ重量を測定した金属片を試料油中に 15 min 浸せきし, 室温 (23±2°C) で 2 hr 懸チョウ (吊) したのち 100 ml の蒸留水に浸せきして 40±2°C で 70 hr 放置した。つぎに流水中指先で軽く摩擦しながら洗浄し, エーテル-メタノール混液 (3:7) で洗い乾燥したのち, サビ面積または重量変化を検討した。生成物 R-1~R-5 のサビ止め試験では Fig.-3 A に軟鋼のサビ面積, B 重量減, C にアルミニウムの重量減, D に亜鉛の重量減, E に真チウの重量減を示した。同一条件で軟鋼をそのまま, およびタービン油のみで処理した場合は 18.4 mg および 15.5 mg の減量を示した。

Table-3 Composition of testpiece (%)

Mild steel	Zinc	Aluminium	Brass
Fe 99.674	Zn 98.91	Al 99.6	Cu 58~62
C 0.200	Cu 1.00~3.00	Cu <0.2	Zr 38~42
Si 0.060	Ti 0.05~0.15	Si <0.1	Pb <0.1
Mn 0.620	Al 0.005~0.300	Fe <0.1	Fe <0.05
P 0.026			
S 0.020			

R-7~R-9 のアルカリ塩類では上記と同様な方法で軟鋼に対する重量減を検討し Fig.-4 に示した。

3 実験結果

生成物は減圧分留直後は無色透明の高粘体であるが, R-1~R-6 は室温で空气中に放置すると次第に赤トウ色となった。Table-1 の結果から R-1~R-5 はジアリールウンデカン酸メチルであり R-6~R-9 はオゾン酸化

Fig.-4

分解の結果も考え合わせるとアリール-9-ウンデセン酸メチルと考えられる。

本反応の機構は, たとえば市川ら⁵⁾ がスチレン-酢酸第二水銀付加物と芳香族化合物の置換反応で述べたように, メトキシ, アセトキシ水銀ウンデカン酸メチルと H⁺ より脱メタノール反応で mercurinium ion が生じ, 芳香族化合物と反応してジアリールウンデカン酸メチルを生じると推定されるので, アリール基は C-10 と C-11 に置換していると推定した。また R-6~R-9 の生成反応では, 上記反応中間体のアリール, アセトキシ水銀誘導体が芳香族化合物と置換反応が起こらず (立体障害のためと推定), 脱アセトキシ水銀反応が起こったものと推定した。

抗酸化性は 40°C 保存の場合にも 100°C 空気吹込みの場合にもジアリールウンデカン酸メチルが抗酸化性を有するが, その効力は差がなく, かついずれも BHA と比べると幾分効力が小さい。

Fig.-3

サビ止め効果は軟鋼ではサビ面積試験と重量試験の結果は同一傾向を示し、ジアリール誘導体間では *p*-クレゾール誘導体 > *o*-クレゾール誘導体 > *o*-第三ブチルフェノール誘導体 > *m*-クレゾール誘導体、フェノール誘導体の順に弱くなった。とくに *p*-クレゾール、*o*-クレゾール誘導体の 0.8% 添加ではサビ面積 0、重量変化なしの好結果を得た。R-7~R-9 間では 11-オキシカルボキシフェニル-9-ウンデセン酸塩 > 11-ジカルボキシフェニル-9-ウンデセン酸塩 > 11-カルボキシフェニル-9-ウンデセン酸塩の順であった。金属塩類間ではストロンチウム塩、バリウム塩が同程度に良く、ついでカルシウム塩で、この 3 者の 0.8% 溶液を用いた場合はまったくサビが発生しなかった。ナトリウム塩は上記 3 者よりもわずかに劣る。アルミニウム、真チウではアリール基による差は小さいがいずれもサビ止め効果を示し、0.6% 以上の濃度ではその効果はほぼ一定となった。誘導体間の差は軟鋼の場合と類似していた。亜鉛では *p*-クレゾール、*o*-クレゾール誘導体が良好で、前者は 0.8% で重量変化なく、後者では 0.2% より良好な効果を示した。

終りに御便達をいただいた茂木今朝吉博士に深謝します。

(昭和 41 年 10 月油化学研究発表会(大阪)で 1 部を、
(昭和 43 年 10 月油化学研究発表会で 1 部を発表した。)

(昭和 43 年 1 月 12 日受理)

文 献

- 1) E.T. Roe, W.E. Parker, D. Swern, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 656 (1959) など
- 2) A. Eisner, T. Perlstein, W.C. Ault, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 594 (1963) など
- 3) J. Messina, J. Snead, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 2001 (1956) など
- 4) 御園生, 油化学, **7**, 539 (1959) など
- 5) K. Ichikawa, K. Fujita, O. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2632 (1962) など
- 6) L.J. Rubin, W. Paisley, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 300 (1960)
- 7) 熊沢, 油化学, **8**, 405 (1959)
- 8) 佐藤, 油化学, **4**, 14, 184 (1955); 佐藤, 加藤, 工化, **61**, 69 (1958)

鉄を主体とする混合金属酸化物触媒による 高級アルコールの製造研究

池田 功・森岡 聡・小森三郎

大阪大学工学部応用化学教室(大阪市都島区東野田9)

Hydrogenolysis of Higher Fatty Ester to Higher Alcohol using Fe-based Catalyst

Isao IKEDA, Satoshi MORIOKA and Saburō KOMORI

Dept. of Chem. Tech., Faculty of Eng., Osaka Univ. (Higashinoda-9, Miyakojima-ku, Osaka)

The authors previously reported that Fe-Cu-O catalyst had high activity to catalytic hydrogenolysis of higher fatty ester to higher alcohol. After that, it was found that Fe-Cu-Al-O catalyst had higher activity when proper amount of Al was contained as third component.

Hydrogenolysis of methyl ricinoleate to 1,12-octadecanediol was studied using the catalyst. The yield was 77%. But when triglyceride was used as raw material, the yield was 50%.

Preparation of unsaturated higher alcohol using Fe-Cu-Cd-O, which was prepared newly, was studied, but 65% of unsaturation on the product vanished when 93% of the ester was hydrogenolyzed.

From the study of X-ray defraction on these catalysts before and after the reduction, it was recognized that, as to Fe, Fe₃O₄ was of active from in the reduction.

1 緒 言

高級脂肪酸エステルとの接触水素化分解により飽和高级アルコールを得る反応において、鉄-銅酸化物系触媒がすぐれた活性を示すことはすでに著者らが報告した¹⁾。この触媒はヤシ油の水素化分解に現在広く使用されている銅-クロム酸化物系触媒と比較して、工業化に当って

つぎの点ですぐれたものである。すなわち 1) 鉄が主体であり、安価である。2) 比較的低温においても活性が高く、少ない使用量でも高収率でアルコールを得ることができる。3) クロムのような毒性の強い物質を含まない。4) 触媒の調製法が比較的簡単である。そこで本報告では、鉄-銅酸化物がこのように高級脂肪酸エステルとの接触水素化分解における有望な触媒であることから、